環状ホスト分子配列へのゲスト分子吸着による包接化合物作製と電圧による構造変化の検証

On-surface construction of host-guest molecular array and voltage-driven structure variation

千葉大院工 [1], 台湾清華大 [2], 産総研 [3], 分子研 [4]　°(M2) 西野 史 [1], 根本 諒平 [1], 王 祺嫻 [2], 堀江 正樹 [2], 細貝 拓也 [3], 長谷川 友里 [4], 福谷 圭介 [4], 解良 聡 [4], 山田 豊和 [1]

Chiba Univ.[1], Taiwan Tsing Hua Univ.[2], AIST[3], IMS[4]　°Fumi Nishino[1], Ryohei Nemoto[1], Chi-Hsien Wang [2], Masaki Horie[2], Takuya Hosokai[3], Yuri Hasegawa[4], Keisuke Fukutani[4], Satoshi Kera[4], Toyo Kazu Yamada[1]

E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

ホストゲスト化合物は、二つ以上の分子またはイオンが非共有結合相互作用によってユニークな構造複合体を形成する。これまで有機溶媒や水溶液を対象として発展してきた。近年、固体表面上へのホストゲスト化合物の原理の適用が関心を集めている。固体表面の存在は、ホストネットワークの高い結晶性を提供し、ゲスト分子の効率的な捕獲を可能にする [1]。環状ホスト分子と軸状ゲスト分子が可逆的な相互作用で結合すると、外部刺激により包接化合物の並進及び回転運動が可能となる [2]。これらは主にバルク結晶で実証されてきた。

本研究で我々は、単分子レベルで外部刺激応答性を示す包接化合物を、超高真空中にて固体表面上で作製した。、超高真空・低温・走査トンネル顕微鏡(STM)/走査トンネル分光(STS)による、吸着構造と電子状態の変化を探った。ホスト分子として、4,4’, 5,5’-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR) を用いた。Br-CR は Cu(111)上で(7×4)超周期構造をとる[3,4]。ゲスト分子には [ferrocenylmethyl(methy)-ammonium]$^+$ $(PF_6)^-$ (Fc-amm)を使用した。

Cu(111)上に0.5 monolayers (ML) Br-CRを製膜すると、20-50 nmサイズのBr-CR単層島ができる。この表面に0.3 ML Fc-ammを蒸着した。Br-CR島上に吸着したFc-amm分子をSTM観察した。Fc-amm分子は5つの輝点からなる集合体 (大きさ0.9×1.4 nm)を形成した。先行のフェロセンの一般的なSTM観察との比較から、1つの輝点が1分子である可能性が示唆される[5]。Fc-amm集合体は、Br-CR単層膜上で周期配列(約2 nm×3 nm)した。大事な点は、Fc-amm集合体がBr-CR格子に従って吸着していたことである。つまり、ゲスト分子であるFc-ammはBr-CRにトラップされており包接化合物を形成している可能性が確認できた。

さらに、STM/STSよりHOMO -1.3 eVから-1.5 eVで確認した。STS dI/dV像はFe-amm集合体内で電子状態密度分布に差があることを示した。さらに1個の集合体内の電子状態密度分布が電圧依存して変化する様子（回転）をdI/dV像は鮮明にとらえた。詳細を報告する。

References: [1] Teyssandie, *et al.*, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 11453. [2] Wang, *et al.*, *Chem. Sci.*, **12** (2021) 3871. [3] Nemoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C.* **123** (2019) 18939. [4] Nemoto *et al.*, *表面と真空* **63** (2020) 465. [5] Ormaza *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 395.